

Excerpt Translation of Reference 3

Japanese Patent Application Laid-Open No. 2002-14203

Laid-Open Date: January 18, 2002

Application No. 2000-199525

Filing Date: June 30, 2000

Applicant: CANON K. K.

[TITLE OF THE INVENTION]

Antireflection Film and Optical Member Using the Same

[CLAIMS]

[Claim 1]

An antireflection film, comprising a multilayer film in which 14 to 17 layers in total are stacked such that layers formed of TiO_2 and of SiO_2 are alternately provided as base layers on a substrate surface from the substrate side to air side.

[Claim 6]

The antireflection film according to claim 1, wherein the layers of TiO_2 and of SiO_2 are formed by means of a reactive sputtering vapor deposition process or film formation process.

[SPECIFICATION]

[0005]

Almost all of these optical members such as the lens and prism are provided on the surfaces thereof with a single layer or a multilayer film having two, three or more layers comprising a thin film layer comprising a dielectric having a large or low refractive index different from that of the substrate and another substance in combination. Provided that a center wavelength is λ , film thicknesses of $\lambda/2$ and $\lambda/4$ are combined so as constitute an antireflection film, or optical interference is utilized to prevent the reflection.

[Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a partially cross-sectional view illustrating a principal portion of a typical film thickness structure of an antireflection film according to the present invention.

FIG. 2 is a diagram illustrating a formed film structure according to Embodiment 1 of the present invention.

FIG. 3 is a diagram illustrating a formed film structure according to Embodiment 2 of the present invention.

FIG. 4 is a diagram illustrating a formed film structure according to Embodiment 3 of the present invention.

FIG. 5 is a diagram illustrating a formed film structure according to Embodiment 4 of the present invention.

FIG. 6 is a diagram illustrating a formed film structure according to Embodiment 5 of the present invention.

FIG. 1

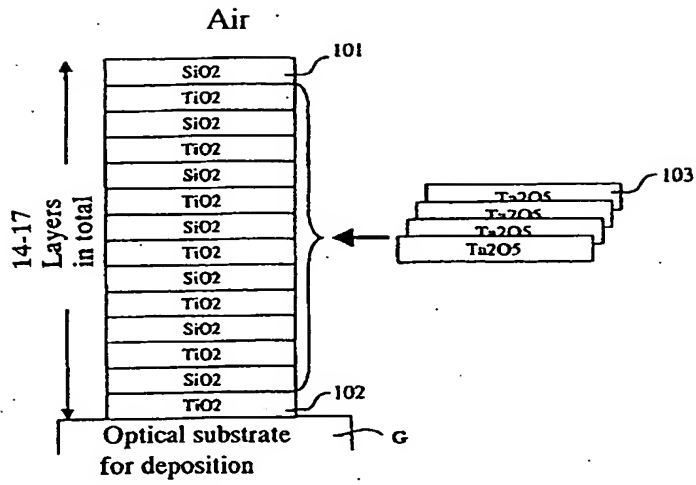


FIG. 2

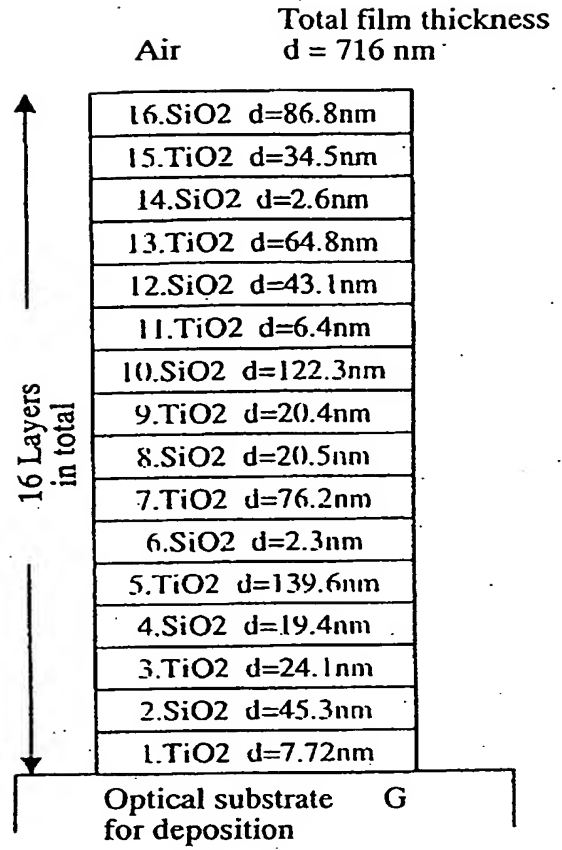


FIG. 3

Total film thickness
Air $d = 570 \text{ nm}$

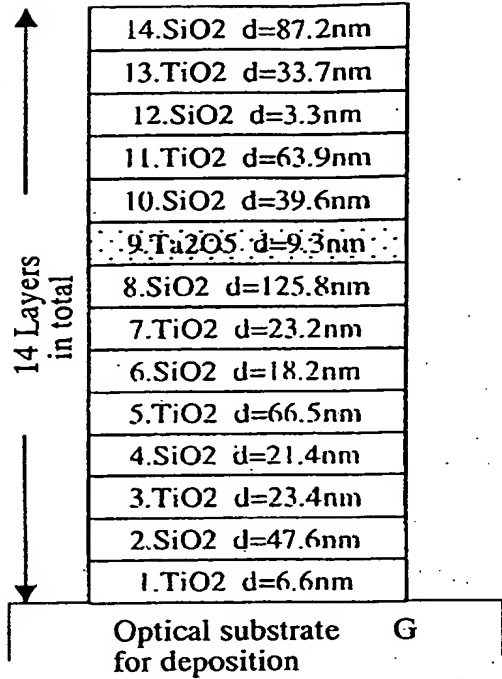


FIG. 4

Total film thickness
Air $d = 575 \text{ nm}$

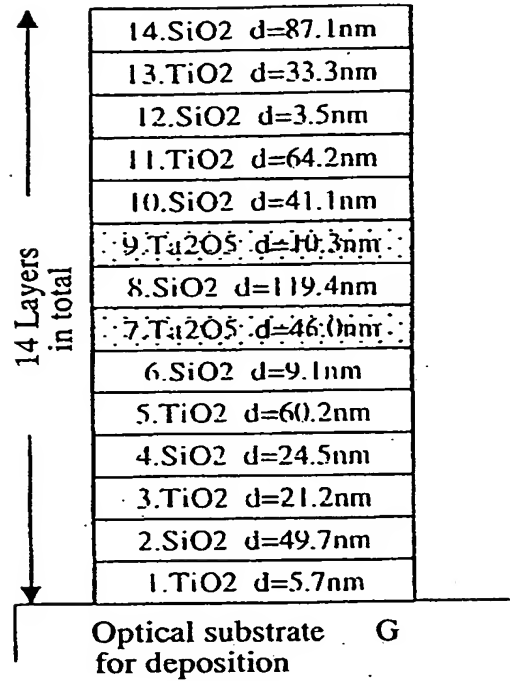


FIG. 5

Total film thickness
Air $d = 574 \text{ nm}$

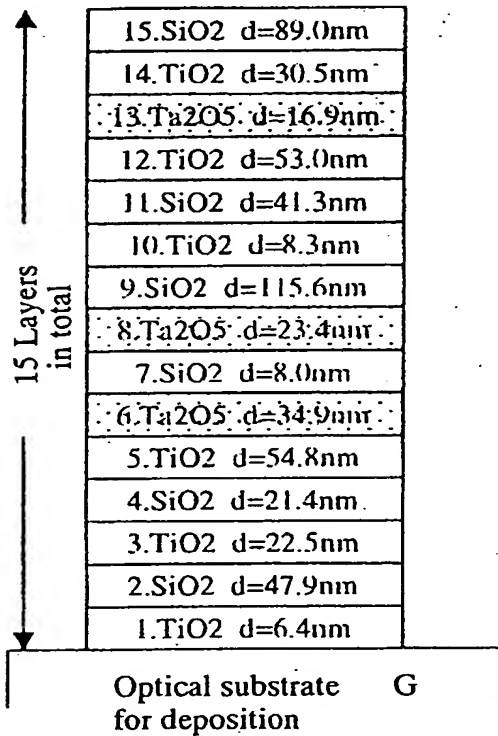
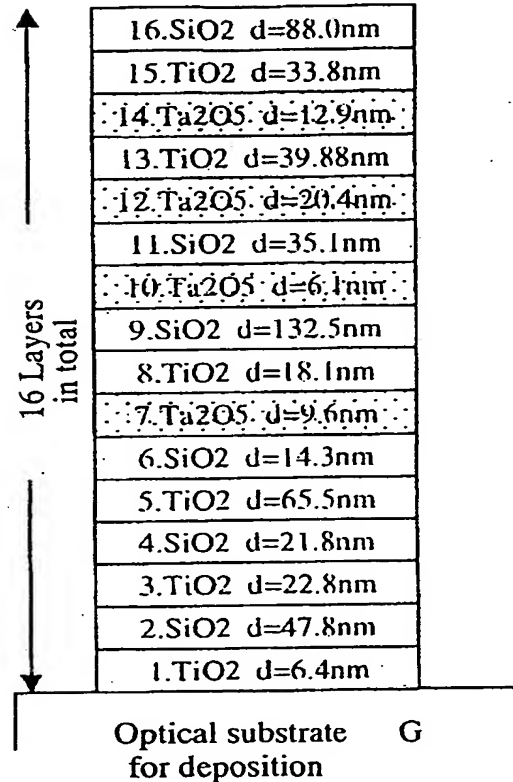


FIG. 6

Total film thickness
Air $d = 575 \text{ nm}$



ANTIREFLECTION FILM AND OPTICAL MEMBER USING THE SAME

Publication number: JP2002014203 (A)

Publication date: 2002-01-18

Inventor(s): SUZUKI MASATAKA

Applicant(s): CANON KK

Classification:

- international: G02B1/11; B32B7/02; B32B9/00; C23C14/08; C23C14/34; G02B1/10; B32B7/02; B32B9/00; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): G02B1/11; B32B7/02; B32B9/00; C23C14/08; C23C14/34

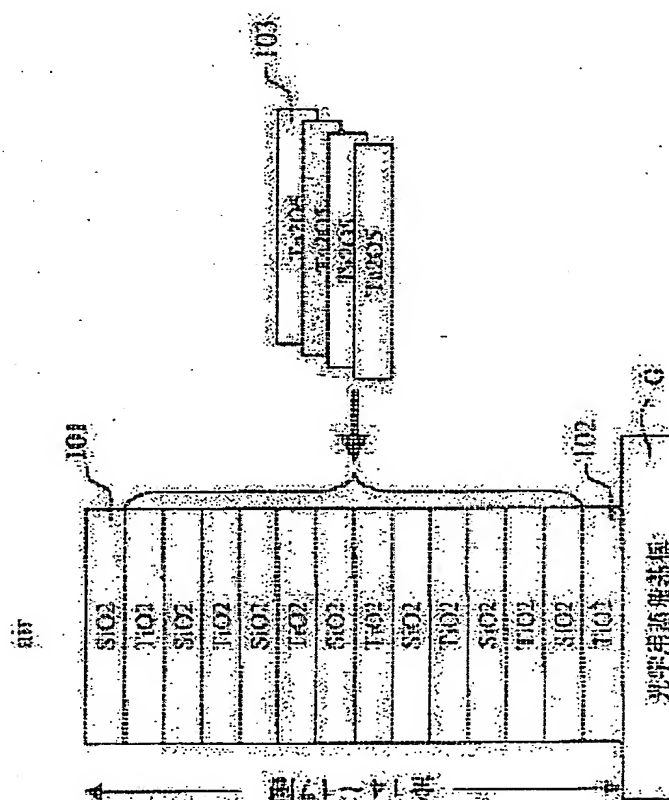
- European:

Application number: JP20000199525 20000630

Priority number(s): JP20000199525 20000630

Abstract of JP 2002014203 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antireflection film using a multilayer film for the visible region (about 400-700 nm wavelength) applied to optical parts, and to obtain an optical member using the antireflection film. **SOLUTION:** The antireflection film comprises a multilayer film formed by stacking 14-17 layers based on alternate layers of TiO₂ and SiO₂ on the surface of a substrate from the substrate side toward the air side.



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板面上に該基板側から空気側へ膜種 TiO_2 と SiO_2 の交互層をベースにした総層数14～17層積層した多層膜より成ることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 前記反射防止膜の総膜厚は550～730nmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項3】 基板側から空気側へ層数を数えたとき、前記ベースと成る膜種 TiO_2 と SiO_2 の交互層のうち、第1層と最終層以外の4つ以下の層は Ta_2O_5 層と置き換えた層であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項4】 前記基板に直接成膜する第1層目が TiO_2 層であり、直接空気に触れる最終層が SiO_2 層であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項5】 波長550nm付近に対する材質の屈折率は前記 TiO_2 層が2.4～2.5、前記 SiO_2 層が1.44～1.46前後、前記 Ta_2O_5 層が2.1～2.2程度であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項6】 前記膜種 TiO_2 と SiO_2 は反応性スパッタリング蒸着法又は成膜法で成膜されていることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項7】 前記反射防止膜は波長400～700nmの可視域全域において反射率0.1%以下の分光光学特性が得られることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項記載の反射防止膜。

【請求項8】 前記請求項1乃至7の何れか1項記載の反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は反射防止膜及びそれを用いた光学部材に関し、例えば可視域（波長400～700nm）における所定の波長帯に対して反射防止効果を有したテレビカメラ、ビデオカメラ、デジタルカメラ等の光学機器の光学系において用いられるレンズ、プリズム、ミラー等の光学部材に適用するときに好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 写真用カメラや放送用カメラ等の光学機器の用途に用いられる高変倍のズームレンズは多数のレンズから成っている。

【0003】 一般的にこのようなズームレンズは少ない場合でレンズ枚数が10枚程度、多い場合で40枚ほどのレンズで構成されている。

【0004】 このようなレンズ枚数の多いズームレンズでは各レンズの表面から生ずる反射光の総量が多くなる為、各レンズ面には適切な構成の反射防止膜を施している。

【0005】 そして、これらレンズやプリズム等の光学部材のほとんど全てがその表面に基板の屈折率と異なる大、小の屈折率をもった誘電体と、その他の物質を組み合わせた薄膜層より成る単層、又は2層、3層等の多層膜を施している。このときの膜厚は中心波長 λ に対して、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の膜厚の組み合わせより成る反射防止膜が施されたり、また光の干渉を利用した反射防止法がとられている。

【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】 一般的な反射防止膜を多数のレンズより成るズームレンズに施した場合、例えば反射防止膜を施した1つのレンズ面の反射率が0.5%で、そのズームレンズにおけるレンズ枚数が30枚（レンズの面数は60面）であったとすると、透過率は計算上74%となり、途中2.6%分もの光が反射しロスしてしまう結果となる。しかもその反射光が多重反射を繰り返しながらフレアー、ゴースト等の原因となっている。

20 【0007】 以上のことから、これら基板に成膜される反射防止膜の反射率特性は極めてゼロ値に近いことが理想であり、そのような薄膜設計が求められている。

30 【0008】 また、近年その利用が目立ち始めた、高密度膜成膜を目的とした光学薄膜用スパッタリング加工は、一般的な真空蒸着法に比べて各材質の屈折率がバルク状態に近い値となってきている。しかしながら主に金属ターゲットを用いたスパッタリング加工においては、その加工時の活性ガスとして比較的利用性の高い酸素ガス等を用いることが多く、酸化物を用いた薄膜加工が主流となっている。この為真空蒸着法では低屈折率材質の使用が主流と成っている。

40 【0009】 一方、最近では MgF_2 、 AlF_3 等の酸化物以外の蒸着材質がほとんど用いられていない為、一般の真空蒸着用に設計される、3～7層構成の反射防止膜で、良質（理想に近い）なる膜特性（膜設計）を得ることは困難な状況である。

50 【0010】 また近年、真空蒸着法を初め、スパッタリング光学薄膜成膜法においても、コンピュータや光学式、センサー式自動膜厚系を組み合わせた方式の自動成膜装置が多数開発されてきている。このため、多層でしかも一層毎の膜厚がランダムな膜構成であっても、その加工を再現よく可能にしてしまうことが容易になりつつあるといった状況でもある。

【0011】 本発明は一般的な真空蒸着法での代表的な低屈折率蒸着材質である MgF_2 や AlF_3 等を用いずに、スパッタリングで容易に加工可能な蒸着材質である TiO_2 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 （屈折率は高密度薄膜故にバルク値に近い値を要する薄膜）を用いて、可視域全域をカバーする、波長400～700nmで反射率特性値が0.1%以下を実現することができる反射防止膜及びそれをを用いた光学部材の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明の反射防止膜は、基板面上に該基板側から空気側へ膜種 TiO_2 と SiO_2 の交互層をベースにした総層数14～17層積層した多層膜より成ることを特徴としている。

【0013】請求項2は請求項1の発明において、前記反射防止膜の総膜厚は550～730nmの範囲であることを特徴としている。

【0014】請求項3は請求項1の発明において、基板側から空気側へ層数を数えたとき、前記ベースと成る膜種 TiO_2 と SiO_2 の交互層のうち、第1層と最終層以外の4つ以下の層は Ta_2O_5 層と置き換えた層であることを特徴としている。

【0015】請求項4は請求項1の発明において、前記基板に直接成膜する第1層目が TiO_2 層であり、直接空気に触れる最終層が SiO_2 層であることを特徴としている。

【0016】請求項5は請求項1の発明において、波長550nm付近に対する材質の屈折率は前記 TiO_2 層が2.4～2.5、前記 SiO_2 層が1.44～1.46前後、前記 Ta_2O_5 層が2.1～2.2程度であることを特徴としている請求項6は請求項1の発明において、前記膜種 TiO_2 と SiO_2 は反応性スパッタリング蒸着法又は成膜法で成膜されていることを特徴としている。

【0017】請求項7は請求項1乃至6の何れか1項の発明において、前記反射防止膜は波長400～700nmの可視域全域において反射率0.1%以下の分光光学特性が得られることを特徴としている請求項8の発明の光学部材は、請求項1乃至7の何れか1項記載の反射防止膜を施したことを特徴としている。

【0018】

【発明の実施の形態】図1は本発明の反射防止膜の膜厚構成を表現した実施形態の要部断面概略図である。

【0019】本実施形態の反射防止膜は反応性スパッタリング蒸着法又は成膜法を用いてガラスや液晶等の透明な基板（光学用蒸着基板）G面上に該基板側から空気側へ向かって膜種 TiO_2 と SiO_2 の交互層をベースにし、これに Ta_2O_5 層を加えた総層数14～17層積層した多層膜より構成している。（以下、基板側から空気側に順に第1、第2、……第i層、…最終層として取扱う。）

ここで総層数が14層より少ないと酸化物のみで、本実施形態の反射率特性は得られない。

【0020】また17層より多くなると数層程度の増層では反射率特性での優位さがなく、それ以上の増層では、生産性、品質安定性が劣化する。

【0021】図1において101は SiO_2 層であり、空気面と直接触れ、最終成膜層に当たる層である。102は TiO_2 層であり、レンズ等の光学用基板に直接成

膜され、最初（第1層）の成膜層に当たる層である。103は Ta_2O_5 層であり、総層数14～17層のうち、第1層と最終層以外の4つ以下の層と置き換えられる。

【0022】ここで Ta_2O_5 層が5以上になると本実施形態の反射率特性を得ることが困難になる。

【0023】総膜厚（物理的膜厚）は550～730nmの範囲内と成っている。

【0024】ここで総膜厚がこの範囲を外れ薄すぎると、どこかの層の膜厚が薄くなり、それは生産性の不安定要素を誘発するし、厚すぎると、スループットの劣化を誘発する。

【0025】本実施形態において膜種（蒸着物質）の成膜時の屈折率は、波長587nmで TiO_2 の場合、 $n=2.407$ で、 SiO_2 の場合、1.450で、 Ta_2O_5 の場合、 $n=2.154$ である。

【0026】本実施形態では Ti 、 Ta 、 Si 、及び SiO_2 ターゲットを真空チャンバー内に O_2/Ar その他の混合ガスを導入した雰囲気中でRF及びDC電源を用いて放電させてスパッタリングを施し、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 といった酸化物を一般の硝材等の基板に対してコーティングとして成膜加工している。

【0027】また可視域の光学薄膜用としての低屈折率の蒸着材質の代表である、 MgF_2 や AlF_3 といったフッ化物材質を成膜することが一般的に困難な反応性スパッタリング蒸着法を用いて低屈折率なフッ化物を用いず、酸化物誘電体を用いて波長400～700nmの可視域全域で反射率分光特性値が0.1%以下を実現している。

【0028】尚、本実施形態においてはスパッタリングと同程度の高密度な（バックグランド密度の高い）成膜法を用いても良い。

【0029】本実施形態におけるレンズ等の基板の種類は一般的な硝種等に当たり、屈折率を N_g として $1.4 \leq N_g \leq 1.9$ の範囲の材質が該当するが、それぞれの基板に対する膜厚は最適化計算により容易に求めることができ、同様の効果が得られる。

【0030】本発明のレンズ、プリズム、透明基板等の光学部材は前述した膜構成の反射防止膜を施している。

【0031】本発明の反射防止膜を施したレンズを用いればテレビカメラのようなレンズ枚数の多いズームレンズであっても、反射率の少ない可視域全体にわたり高い透過率を有したズームレンズを容易に得ることができ

る。

【0032】以下、本発明の反射防止膜の各実施形態について説明する。

【0033】「実施形態1」図2は本発明の実施形態1の成膜構成を示す説明図である。図7は本発明の実施形態1の反射率分光特性を示す説明図である。

【0034】本実施形態では基板の上に第1層目、2層目といった順で複数の薄膜を成膜してゆく場合におい

て、第1層目がTiO₂で膜厚が7.7nm、第2層目がSiO₂で膜厚が45.3nm、第3層目がTiO₂で膜厚が24nm、第4層目がSiO₂で膜厚が19.4nm、第5層目がTiO₂で膜厚が139.6nm、第6層目がSiO₂で膜厚が2.3nm、第7層目がTiO₂で膜厚が76.2nm、第8層目がSiO₂で膜厚が20.5nm、第9層目がTiO₂で膜厚が20.4nm、第10層目がSiO₂で膜厚が122.3nm、第11層目がTiO₂で膜厚が6.4nm、第12層目がSiO₂で膜厚が43.1nm、第13層目がTiO₂で膜厚が64.8nm、第14層目がSiO₂で膜厚が2.6nm、第15層目がTiO₂で膜厚が34.5nm、第16層目がSiO₂で膜厚が86.8nm、の順に構成されており、膜種TiO₂とSiO₂のみの交互層であり、総膜厚716nmの全16層より構成している。

【0035】「実施形態2」図3は本発明の実施形態2の成膜構成を示す説明図である。図8は本発明の実施形態2の反射率分光特性を示す説明図である。

【0036】本実施形態では前述の実施形態1と同様に基板の上に第1層目、2層目といった順で複数の薄膜を成膜してゆく場合において、第1層目がTiO₂で膜厚が6.6nm、第2層目がSiO₂で膜厚が47.6nm、第3層目がTiO₂で膜厚が23.4nm、第4層目がSiO₂で膜厚が21.4nm、第5層目がTiO₂で膜厚が66.5nm、第6層目がSiO₂で膜厚が18.2nm、第7層目がTiO₂で膜厚が23.2nm、第8層目がSiO₂で膜厚が125.8nm、第9層目がTa₂O₅で膜厚が9.3nm、第10層目がSiO₂で膜厚が39.6nm、第11層目がTiO₂で膜厚が63.9nm、第12層目がSiO₂で膜厚が3.3nm、第13層目がTiO₂で膜厚が33.7nm、第14層目がSiO₂で膜厚が87.2nm、の順に構成されており、膜種TiO₂とSiO₂の交互層にTa₂O₅を1層含み、総膜厚569nmの全14層より構成している。

【0037】「実施形態3」図4は本発明の実施形態3の成膜構成を示す説明図である。図9は本発明の実施形態3の反射率分光特性を示す説明図である。

【0038】本実施形態では前述の実施形態1と同様に基板の上に第1層目、2層目といった順で複数の薄膜を成膜してゆく場合において、第1層目がTiO₂で膜厚が5.7nm、第2層目がSiO₂で膜厚が49.7nm、第3層目がTiO₂で膜厚が21.2nm、第4層目がSiO₂で膜厚が24.5nm、第5層目がTiO₂で膜厚が60.2nm、第6層目がSiO₂で膜厚が9.1nm、第7層目がTa₂O₅で膜厚が46.0nm、第8層目がSiO₂で膜厚が119.4nm、第9層目がTa₂O₅で膜厚が10.3nm、第10層目がSiO₂で膜厚が41.1nm、第11層目がTiO₂で膜

厚が64.2nm、第12層目がSiO₂で膜厚が3.5nm、第13層目がTiO₂で膜厚が33.3nm、第14層目がSiO₂で膜厚が87.1nm、の順に構成されており、膜種TiO₂とSiO₂の交互層にTa₂O₅を2層含み、総膜厚575nmの全14層より構成している。

【0039】「実施形態4」図5は本発明の実施形態4の成膜構成を示す説明図である。図10は本発明の実施形態4の反射率分光特性を示す説明図である。

【0040】本実施形態では前述の実施形態1と同様に基板の上に第1層目、2層目といった順で複数の薄膜を成膜してゆく場合において、第1層目がTiO₂で膜厚が6.4nm、第2層目がSiO₂で膜厚が47.9nm、第3層目がTiO₂で膜厚が22.5nm、第4層目がSiO₂で膜厚が21.4nm、第5層目がTiO₂で膜厚が54.8nm、第6層目がTa₂O₅で膜厚が34.9nm、第7層目がSiO₂で膜厚が8.0nm、第8層目がTa₂O₅で膜厚が23.4nm、第9層目がSiO₂で膜厚が115.6nm、第10層目がTiO₂で膜厚が8.3nm、第11層目がSiO₂で膜厚が41.3nm、第12層目がTiO₂で膜厚が53.0nm、第13層目がTa₂O₅で膜厚が16.9nm、第14層目がTiO₂で膜厚が30.5nm、第15層目がSiO₂で膜厚が89.0nm、の順に構成されており、膜種TiO₂とSiO₂の交互層にTa₂O₅を3層含み、総膜厚574nmの全15層より構成している。

【0041】「実施形態5」図6は本発明の実施形態5の成膜構成を示す説明図である。図11は本発明の実施形態5の反射率分光特性を示す説明図である。

【0042】本実施形態では前述の実施形態1と同様に基板の上に第1層目、2層目といった順で複数の薄膜を成膜してゆく場合において、第1層目がTiO₂で膜厚が6.4nm、第2層目がSiO₂で膜厚が47.8nm、第3層目がTiO₂で膜厚が22.8nm、第4層目がSiO₂で膜厚が21.8nm、第5層目がTiO₂で膜厚が65.5nm、第6層目がSiO₂で膜厚が14.3nm、第7層目がTa₂O₅で膜厚が9.6nm、第8層目がTiO₂で膜厚が18.1nm、第9層目がSiO₂で膜厚が132.5nm、第10層目がTa₂O₅で膜厚が6.1nm、第11層目がSiO₂で膜厚が35.1nm、第12層目がTa₂O₅で膜厚が20.4nm、第13層目がTiO₂で膜厚が39.9nm、第14層目がTa₂O₅で膜厚が12.9nm、第15層目がTiO₂で膜厚が33.8nm、第16層目がSiO₂で膜厚が88nm、の順に構成されており、膜種TiO₂とSiO₂の交互層にTa₂O₅を4層含み、総膜厚575nmの全16層より構成している。

【0043】以上のように各実施形態における反射防止膜は上述の如く成膜加工を施す一般硝材等の基板に直接成膜する第1層目がTiO₂層であり、直接空気に触れ

7

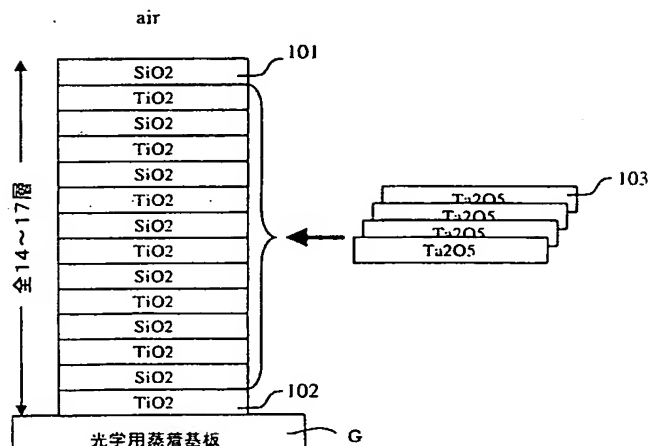
る最終層がSiO₂層であって、膜種TiO₂とSiO₂の交互層をベースにした総層数14～17層積層した多層膜構成を持ち、層の組み合わせの途中にTa₂O₅を例えば第1層と最終層以外の4つ以下の層と置き換え、しかも総膜厚が物理的膜厚で550～730nmの範囲としている。但し、その際の各層の薄膜の波長550nm付近での屈折率がTiO₂で2.4～2.5、SiO₂で1.44～1.46前後、Ta₂O₅で2.1～2.2程度としている。これにより各実施形態においては可視域の光学薄膜用の低屈折率蒸着材質の代表である、MgF₂やAlF₃といったフッ化物材質を用いず、酸化物誘電体のみで、波長400～700nmの可視域全域で反射率分光特性値を0.1%以下に抑えている。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば前述の如くスパッタリングで容易に加工可能な蒸着材質であるTiO₂、SiO₂、Ta₂O₅を用いて可視域全域をカバーする、波長400～700nmで反射率特性値が0.1%以下に実現することができ、これによりスパッタリング蒸着で実現が困難であった、透過率約99.9%の反射防止膜が可視域全域で実現できる反射防止膜及びそれを用いた光学部材を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



8

【図1】 本発明に係わる反射防止膜の代表的な膜厚構成を表現した要部断面図

【図2】 本発明の実施形態1の膜構成を表現した断面図

【図3】 本発明の実施形態2の膜構成を表現した断面図

【図4】 本発明の実施形態3の膜構成を表現した断面図

【図5】 本発明の実施形態4の膜構成を表現した断面図

【図6】 本発明の実施形態5の膜構成を表現した断面図

【図7】 本発明の実施形態1の分光反射率特性図

【図8】 本発明の実施形態2の分光反射率特性図

【図9】 本発明の実施形態3の分光反射率特性図

【図10】 本発明の実施形態4の分光反射率特性図

【図11】 本発明の実施形態5の分光反射率特性図

【符号の説明】

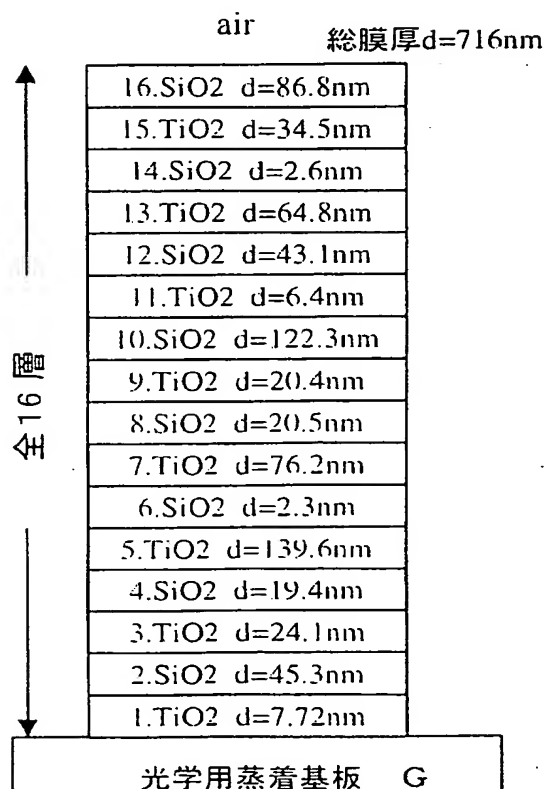
101 蒸着最終層 (SiO₂)

102 蒸着第1層 (TiO₂)

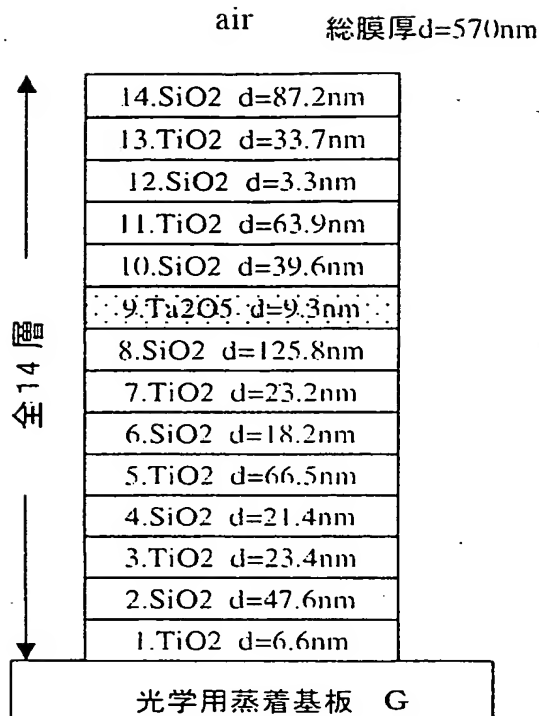
103 TiO₂とSiO₂の交互層 (Ta₂O₅)

G 透明基板

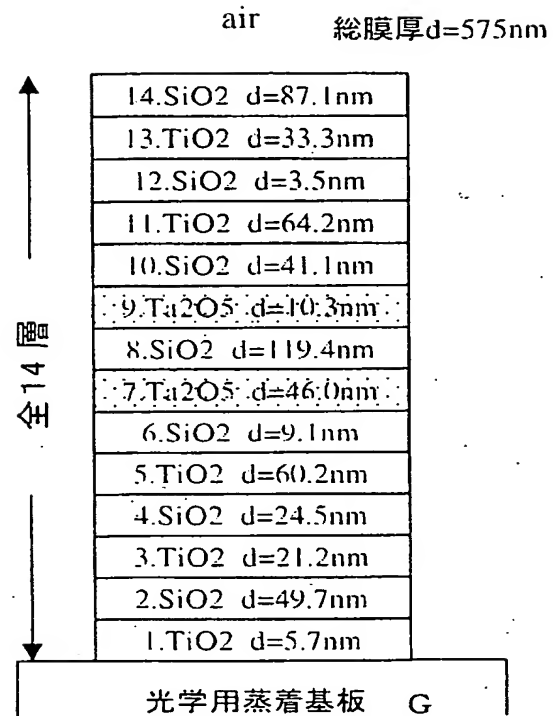
【図2】



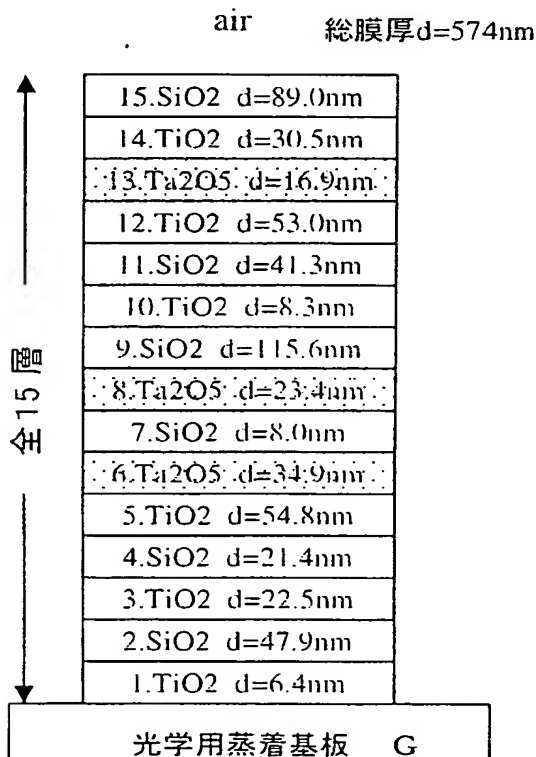
【図 3】



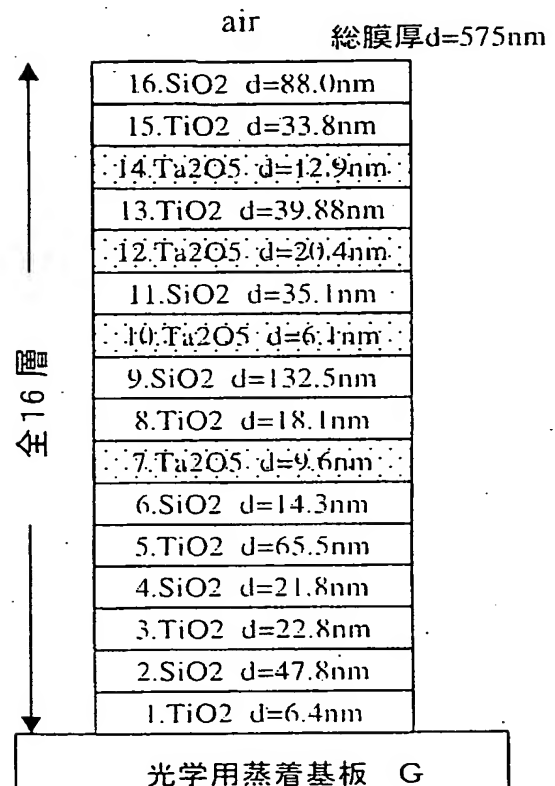
【図 4】



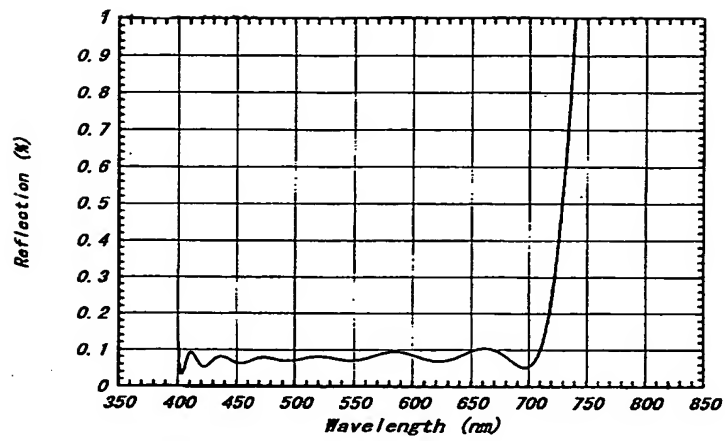
【図 5】



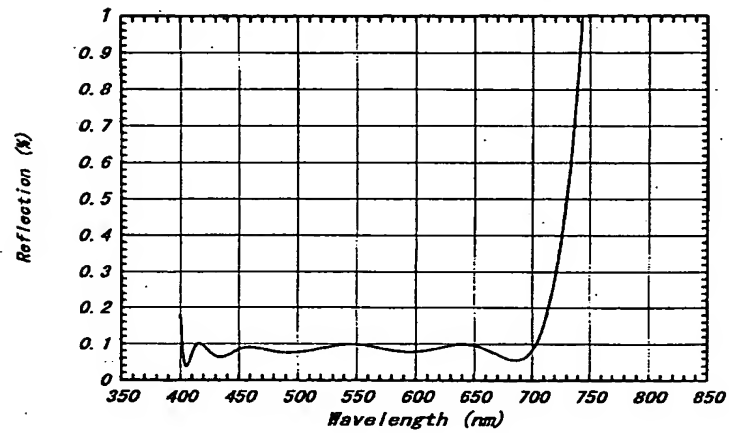
【図 6】



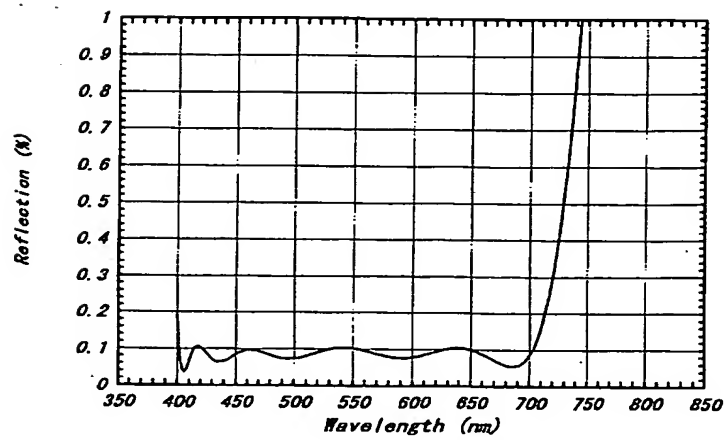
【図7】



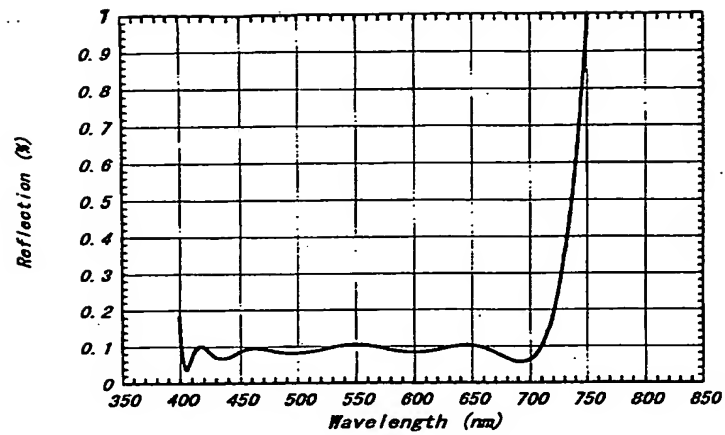
【図8】



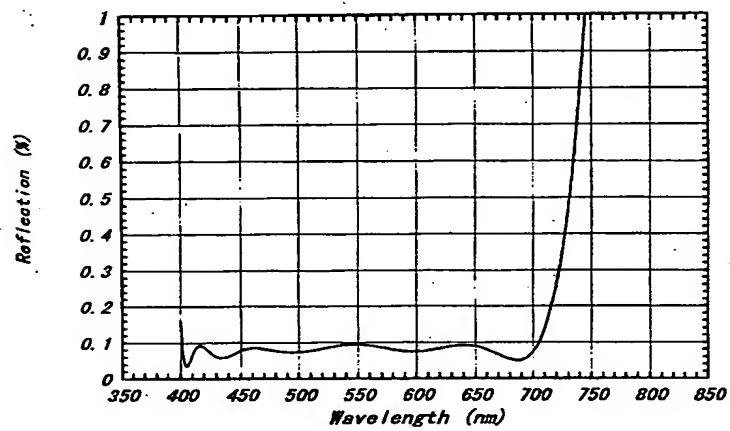
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA09 BB02 CC03 DD04
 4F100 AA17D AA20C AA21B AG00
 AT00A BA05 BA08 BA10A
 BA10C BA13 EH46B EH46C
 EH66B EH66C GB90 JM02B
 JM02C JM02D JN01 JN06
 JN18B JN18C JN18D YY00
 YY00B YY00C YY00D
 4K029 AA09 BA43 BA46 BA48 BB02
 BC07 CA06 DC04 DC05